

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭57-205498

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 11 D 1/10

識別記号  
CEB

庁内整理番号  
7419-4H

⑯ 公開 昭和57年(1982)12月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

㊟液体洗浄剤組成物

地5号

㊟特 願 昭56-89928

㊟出 願 人 ライオン株式会社

㊟出 願 昭56(1981)6月11日

東京都墨田区本所1丁目3番7号

㊟発 明 者 大野透

㊟代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

東京都世田谷区鎌田1丁目15番

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

液体洗浄剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩と、下記一般式(II)で表わされるN-アシルアミノ酸塩を含有し、(I)/(II)の重量比が9/1～2/8である液体洗浄剤組成物。

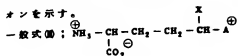
一般式(I)： $\text{MOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOM}$

$\text{R}^1\text{CO}-\text{NH}$

$\text{R}^1$

一般式(II)： $\text{R}^2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{COOM}$

(但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は炭素数9～15の飽和または不飽和アルキル基を示し、 $\text{R}^3$ は炭素数1～4の直鎖または分枝鎖アルキル基、または水素を示し、 $n$ は1または2の数を示し、そしてMは下記一般式(III)で示される塩基性アミノ酸の陽イオンを示す。



直し、XはHまたはOHを示し、Aは $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NH}_2)$ 、または $-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NH}_2)-\text{NH}_2$ を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は低塩安定性に優れ、かつ皮膚刺激性の少ない液体洗浄剤組成物に関する。

従来、ライトアムター合成洗剤においては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムや高級アルコール硫酸エステルトリエタノールアミン塩、ポリオキシエタレンアルギルエーテル硫酸ナトリウムなどが、主要活性剤として使用されて来たが、これらの合成洗剤は、皮膚刺激性を有し、その改良が、強く望まれている。

また、シャンプーでは、これらの界面活性剤を使用すると、洗淨力が強い為、洗髪後の毛髪が、なめらかさを失ない、パサついて来るなどの欠点もある。

この様に、皮膚に対する作用は、一般に陰イオン性界面活性剤が強く、非イオン性界面活性

剤では弱い傾向にある。

ここで言う、皮膚刺激とは、皮膚角質層を主体とした乾燥性刺激性変化を意味するもので発赤などの炎症性変化を意味する皮膚刺激性とは異なるものである。

皮膚刺激の少ない界面活性剤として非イオン性界面活性剤例えばポリセリン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、シ。糊高級脂肪酸エステル、ソルビタン高級脂肪酸エステルがあげられるが、低刺激性ではあるものの、泡立ちが悪く、シャンプーや洗顔石けん、台所洗剤の要求を満たすことができない。

この様な泡立ちの悪さを改良し、かつ低刺激である活性剤として、最近アミノ酸のアシル化物が開発され興味をひいている。例えば、アミノ酸の一種であるグルタミン(メチルグリシン)のアシル化物であるN-アシルグルタミン、N-メチル-β-アラニンのアシル化物であるN-アシル-N-メチル-β-アラニン、

また、グルタミン酸のアシル化物であるアシル化グルタミン酸塩などがある。しかし、これらの活性剤は、単独では溶解性が悪く、また刺激性においてはN-アシルグルタミン、N-メチル-β-アラニンは、白色沈殿を生じ、泡立ちも低下する。

N-アシルグルタミン酸塩は、アルカリ金属塩として使用する場合に、低温において、結晶の析出や、にじりが生じるため、固形洗剤、クリーム状洗剤に应用が限定される。

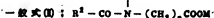
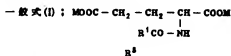
溶解性を改良するためには、高級アルコール硫酸エステルトリエタノールアミン塩や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルなどとの併用が必要であった。この為、N-アシルグルタミン酸塩の導酸である皮膚に対するマイルド性も低下し、低温安定性の改良法としては適切とは思われない。

一般に、溶解性の改良方法としては、ナトリウム、カリウム塩などに代えて、トリエタノールアミン、アンモニウム塩等を使用する方法が

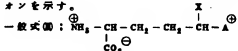
採用されている。しかし、アンモニウム塩は長期保存され、pHが上昇した場合には、アンモニア臭を生じ香粧品原料としては適切でなく、またトリエタノールアミン塩は高温に1~2ヶ月保存されると、変色するなどの欠点を有し、好ましくない。また、別の改良方法として、エタノールやプロピレングリコールなどの溶剤を加することも広く行なわれているが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼン硫酸ナトリウムなどの場合とは異なり、N-アシルグルタミン酸塩などのカルボン酸型活性剤の溶解性改良方法としては、適切ではない。また、特開昭57-28297には、N-アシルグルタミン酸塩の塩基性アミノ酸塩とイミダゾリン型両性活性剤、アミノ酸型両性活性剤による低温安定性が改良された水性洗剤組成物の開示があるが、この方法は、トリエタノールアミン塩を用いた場合と同様に高温に1~2ヶ月又は通常の条件下で長期保存されると変色するなどの欠点を有し、

好ましくない。

本発明の目的は低温安定性がすぐれかつ皮膚にマイルドな液体洗剤組成物を提供することであり、この目的は下記一般式(I)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩と、下記一般式(II)で表わされるN-アシルアミノ酸塩を含有し、(I)/(II)の重量比が9/1~2/8である液体洗剤組成物によって達成される。



(但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は炭素数9~15の飽和または不飽和アルキル基を示し、R<sup>3</sup>は炭素数1~4の直鎖または分枝鎖アルキル基、または水素を示し、nは1または2の数を示し、そしてMは下記一般式(III)で示される塩基性アミノ酸の陽イオンを示す。



値し、XはHまたはOHを示し、Aは $-NH_2$ 、 $-CH_2NH_2$ 、 $-NH-\begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ 、または $-NH-\begin{smallmatrix} O \\ || \\ C-NH_2 \end{smallmatrix}$ を示す。)

本発明の第1の必須成分である、上記一般式(1)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩は、光学活性性、ラセキ体の塩類を問わず、いずれも略々同程度の効果を示す。好ましいN-アシルグルタミン酸塩としては、N-ラウロイルグルタミン酸；N-ミリスティルグルタミン酸；N-パルミトイルグルタミン酸；ヤシ油脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸の低炭素数成分、および高炭素数成分を除去した残りの脂肪酸から合成されたN-アシルグルタミン酸；またはこれらのN-アシルグルタミン酸の混合物のそれぞれ塩基性アミノ酸塩であり、具体的には、例えば下記K示すものである。N-ラウロイルグルタミン酸リジン、N-ミリスティルグルタミン酸アルギニン、N-パルミトイルグルタミン酸ヒドロキシリジン、N-ラウロイルグルタミン酸オルニ

チン；N-パルミトイルグリシン、またはこれらの混合物のそれぞれ塩基性アミノ酸塩である。

これら、N-アシルアミノ酸塩の具体例としては例えば下記K示すものである。N-ラウロイルアルギニンリジン、N-ラウロイルアルギニンアルギニン、N-ラウロイルアルギニンヒドロキシリジン、N-ラウロイルアルギニンオルニチン、N-ラウロイルアルギニンシトルリン、等。

この、N-アシルアミノ酸の塩基性アミノ酸塩は、容易に得られるが、製造方法の一実施例は以下に示すとおりである。N-アシルアミノ酸の塩基性アミノ酸は、N-アシルグルタミン酸の塩基性アミノ酸と、同様な方法で合成されるが、例えば、アルコリンを脂肪酸クロライドでアシル化した後、70～80℃に加熱した塩基性アミノ酸水溶液中で中和する事によって得られる。

本発明の最も重要な条件である一般式(1)、(2)

チン、N-ラウロイルグルタミン酸シトルリン等。

このN-アシルグルタミン酸の塩基性アミノ酸塩は容易に得られるが、製造方法の一実施例は以下に示すとおりである。N-アシルグルタミン酸の塩基性アミノ酸は、グルタミン酸を脂肪酸クロライドなどによってアシル化して得られるN-アシルグルタミン酸を70～80℃に加熱した塩基性アミノ酸水溶液中で中和することによって得られる。

本発明の第2の必須成分である一般式(2)で表わされるN-アシルアミノ酸塩としては、N-ラウロイルN-エチルグリシン；N-ラウロイルN-イソプロピルグリシン；N-ラウロイルアルコリン；N-ミリスティルアルコリン；N-パルミトイルアルコリン；N-ラウロイルN-メチルペーテアラニン；N-ラウロイルN-エチルペーテアラニン；N-ミリスティルペーテアラニン；N-パルミトイルペーテアラニン；N-ラウロイルグリシン；N-ミリスティル

で表わされるN-アシルグルタミン酸塩とN-アシルアミノ酸塩の比率(重量)は、(1)/(2) = 9/1～2/8であり、好ましくは、7/3～4/6の範囲である。

(1)/(2)の比率が、9/1を超えると、低温(-5℃)における安定性が劣り、又、(1)/(2)の比率が、2/8未満であると、上記同様に低温(-5℃)における安定性が劣る。

本発明の上記一般式(1)および(2)で表わされるN-アシルグルタミン酸塩とN-アシルアミノ酸塩を構成する(中和する)塩基性アミノ酸は、リジン、ヒドロキシリジン、オルニチン、アルギニン、シトルリンから選ばれる少なくとも1種で、これらの塩基性アミノ酸は光学活性体、ラセキ体のいずれでもよい。

本発明の組成物は上述した必須成分の他にたとえば通常シャンプーや洗眼石ケン、台所洗剤に添加される陽イオン、陽イオン、非イオン、両性のそれぞれ界面活性剤；及びBHT、α-トコフェロールなどの酸化防止剤；2-ヒドロキ

シ-4-メトキシベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤、EDTA、クエン酸、リンゴ酸などの有機キレート剤；安息香酸ナトリウム、メチルパラベン、フェノキシエタノールなどの防腐剤；ヤシ油脂肪酸ソステロールマイドポリエチレングリコールジステアリン酸エステルなどの増粘剤は本発明の目的、効果に影響のない範囲で配合することができる。

本発明の液体洗剤組成物は、このまゝあるいは、前述の任意の成分等を適宜選択配合することにより、台所洗剤、シャンプー、ボディシャンプー、ヘバーアューティ液体洗剤、洗顔石けん等の用途に用いることができる。

本発明の液体洗剤組成物は、長期低温に保存しても、低温安定性に優れ、かつ皮膚に対してマイルドであるすぐれた特徴を有している。

次に、本発明を以下の試験例に基づいてさらに具体的に説明する。なか、それに先立って試験例で採用した試験方法、評価方法の概要を説明する。

colorimeterにて、円偏光二色性を測定し、分子情円率(θ)を求めた。ちなみに未変性の牛血清アルブミンの分子情円率は、 $-11.3 \times 10^4 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2 / \text{decimol}$ であった。

(表中の数値単位は-(θ)  $\times 10^{-4}$ で示す)

また、分子情円率が牛血清アルブミンと同等であり、変性を示さないものでは皮膚刺激性もほとんどないことが確認されている。

#### 起泡力

調整された液体洗剤組成物の6%水溶液20ml(25℃)を100mlシリンドーに採取し、人工汚こり、として液体ラノリン0.2%を加え、10秒間K20回振盪し、1分後の泡容積(ml)を測定した。

#### 透明性

液体洗剤組成物を調整し、-5℃で、24時間、48時間保存し、目視判定した。

○：透明

△：わずかに濁る

×：白濁し、不透明

皮膚刺激性については、下記の(1)、(2)の方法を用い評価を行った。

#### (1)皮膚刺激性

テスト-10名により液体洗剤組成物1%水溶液(35℃)を用い、手による浸漬試験、即ち1分間の浸漬-乾燥操作を15回行ない、24時間後皮膚を視覚判定し、皮膚荒れの程度を判定する。

○：皮膚あれほとんどなし

△：皮膚の角質表層に一部乾燥落屑性変化あり

×：3割以上に乾燥落屑性変化あり

#### (2)皮膚刺激性

皮膚刺激性の評価は牛血清アルブミンの分子情円率(BSA分子情円率)をインジケターとし、これを次の方法で測定した。

#### BSA分子情円率測定法

牛血清アルブミン100 ppmと各試料溶液を混合後、50 mMとなるよう磷酸ナトリウム緩衝液を加え、25℃に於てJASCOCD Spectrop-

#### 変色度

調整された洗剤組成物を60℃、2週間の促進試験条件で保存し、420 nmにおける吸光度を測定し、次式により算出した。

$$\text{変色度} = \frac{I_0 - I_t}{I_0}$$

$I_t$ ：60℃、1ヶ月経日後の吸光度

$I_0$ ：60℃、1ヶ月経日前の吸光度

変色度が1.1以上の場合には商品価値上問題があり、好ましくない。

#### 臭気

調整された洗剤組成物を60℃、2週間の促進試験条件で保存し、アンモニア臭の有無を判定した。

○：アンモニア臭なし

×：臭あり

#### 試験例1

下記表-1に示す組成を有する10種の液体洗剤組成物を調整し、性能を試験した。ただし原薬は-5℃に於ける凝固を防止する目的で

3を添加した。結果を同表に示す。なお、配合量は重量比であり(他の試験例でも同様)、そして#1～#3は下記の物質を示す。

- #1: ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム(平均EO付加モル数: $\bar{P}=3$ , アルキル基(R):  $C_{12}/C_{18}=1/1$ )
- #2: ヤシ油アルコール硫酸エステルトリエタノールアミン塩
- #3: 2-ヤシアルキル-N-カルボキシエタリミダゾリニウムベタインナトリウム

表 - 1

実測例 比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
AES - Na #1		15									
AE - TEA #2			15								
N-ラウロイルグルタミン酸 ナトリウム				15							
N-ラウロイルグルタミン酸 アルモニウム					15						
N-ラウロイルグルタミン酸 トリエタノールアミン						15					
N-ラウロイルグルタミン酸 アルモニウム							15			10	7.5
N-ラウロイルグルタミン酸 ナトリウム								15			
N-ラウロイルグルタミン酸 アルモニウム									15		7.5
イミダゾリニウムベタイン #3										5	
尿 素		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
pH(クエン酸, NaOHで調整)		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
精 製 水		残 留									
皮膚刺激性(官能評価)		×	×	○	○	○	○	△	△	○	○
BBA分子精円率評価		9.3	9.0	11.3	11.3	11.3	11.3	10.3	10.3	11.3	11.3
透 明 性 (-5℃)	24時間	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
	48時間	○	○	×	○	○	△	×	△	○	○
臭 気		○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
変 色 度		0.3	1.3	0.3	0.7	1.5	0.5	0.3	0.5	1.7	0.5

表-1より明らかなように、アシルグルタミン酸ナトリウムが添加されている比較例3はAES-Na, AB-TEAをそれぞれ配合されている比較例1および2に比べて皮膚に対してマイルドである利点があるが透明性が劣っている。またアシルグルタミン酸のアモニウム塩が配合されている比較例4は臭気がある欠点があり、アシルグルタミン酸のトリエタノールアミン塩が配合されている比較例5は変色度が劣っている。また比較例6, 8および9はそれぞれ本発明の第1又は第2の必須成分を単独で配合されているが2つの必須成分を組合されていないため、評価基準の少なくとも一つを満足できない。これに対し本発明の実施例1は全ての評価基準を満足する。

#### 試験例2

下記表-2に示す10種の液体洗淨剤組成物を調製し、性能を試験した。ただし尿素は-5℃に下げる凝固を防止する目的で3g添加されている。結果を同表に示す。

表-2

実施例 比較例	10	2	3	4	11	12	5	6	7	13
N-ラウロイルグルタミン酸アルギニン	20	18	10	4	2					
N-オキシステイラールグルタミン酸リジン						20	18	10	4	2
N-オキシステイラールコリン酸アルギニン		2	10	18	18					
N-オキシステイラールコリン酸リジン							2	10	18	18
尿素	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
pH(タエン液, NaOHで調整)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(I)/II 重量比	20/0	9/1	1/1	2/8	1/9	20/0	9/1	1/1	2/8	1/9
精製水	← 試験部 →									
透明性(-5℃)24時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
透明性(-5℃)48時間	△	○	○	○	△	○	○	○	○	△

表-2に示される様にN-アシルアルタイン  
 鹽基性アミノ酸塩(I)とN-アシルアルコリン  
 鹽基性アミノ酸塩に代表されるN-アシルア  
 ミノ酸塩(II)との重量比率は(I)/(II)=9/1~2/8の  
 範囲内(実施例2~7)で透明性が良好であり、  
 この範囲をはずれる(比較例10~13)と劣  
 化し、好ましくない。

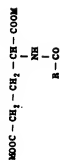
### 試験例3

下記表-3に示す6種の液体洗淨剤組成物を  
 調製し、性能を試験した。ただし尿素は-5で  
 にかける膜面を防止する目的で3%添加されて  
 いる。結果を同表に示す。

表-3

試料 組成例	比較例	8 9 10 11										
		14	8.5									15
N-アシルアルタイン リシン	例4		8.5									
	例5			8.5								
	例6				8.5							
	例7					8.5						
	例8						8.5					
	例9							8.5				
N-イソステイラムリン リシン		8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
尿	例	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
pH(25℃, 0.1M NaOH)		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
清 洗 性	24時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
(-5℃)	48時間	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
溶 文 量 (ml)		85	70	75	80	75	80	75	80	75	80	45

(注) N-アシルアルタイン・アルコリンは下記構造式を示す。



但し、Rはリシンを、そしてRは例4~例9で示されるアル  
 タインを示す。







表 - 4 に示される様に N-アシル-N'-アルキルβ-アラニン酸オルニチンの脂肪酸残基

0  
8  
(R-C-) の R の炭素数が 7 以下では低湿安定性は良好であるが、脂立ちは劣り、また 17 以上では低湿安定性、脂立ち共に劣るため好ましくない。

#### 試験例 5

下記表 - 5 に示すコンディショニング剤組成物を調製し、その性能を評価した。この組成物はクエン酸で pH 6 に調整されている。

組 成	配合量
ラクロイルグルタミン酸アルギニン	15
ラクロイルグルタミン酸アルギニン	5
PEG 40000 ジステアリン酸エステル	1
カチオン化セルロース	0.5
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	0.2
EDTA - 2Na	0.1
香 料	0.5
精 製 水	残 部

上記組成物は脂立ちが優れ、皮膚に対する作用が温和であり、コンディショニング性が優れ、かつ低湿安定性が良好であった。

#### 試験例 6

下記表 - 6 に示す洗眼剤組成物を調製し、その性能を評価した。この組成物はクエン酸で pH 6 に調整されている。

表 - 6

組 成	配合量
ラクロイルグルタミン酸アルギニン	15
ラクロイルグルタミン酸アルギニン	5
ポリリンカルボン酸ナトリウム	1
ポリオキシエチレン脂肪アルコールエーテル (P=20)	8
安息香酸ナトリウム	1
香 料	0.1
EDTA - 2Na	0.1
精 製 水	残 部

上記組成物は試験例 5 と同様のすぐれた性能を示した。

#### 試験例 7

下記表 - 7 に示す台所洗剤組成物を調製し、その性能を評価した。この組成物はクエン酸で pH 6 に調整されている。

表 - 7

組 成	配合量
ラクロイルグルタミン酸アルギニン	10
トリステアレートアラコン酸トリジン	10
AES - Na (P=5)	10
PEG 40000 ジステアリン酸エステル	0.5
尿 素	5
安息香酸ナトリウム	0.5
香 料	0.1
精 製 水	残 部

上記組成物は試験例 5 と同様のすぐれた性能を示した。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦